

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 32 14984 A 1**

⑤1 Int. Cl. 3:
C08 G 77/40
C 08 G 77/42

②1 Aktenzeichen: P 32 14 984.0
②2 Anmeldetag: 22. 4. 82
④3 Offenlegungstag: 3. 11. 83

DE 32 14984 A 1

⑦1 Anmelder:
Th. Goldschmidt AG, 4300 Essen, DE

⑦2 Erfinder:
Koerner, Götz, Dr., 4300 Essen, DE; Priesch,
Manfred, 4350 Recklinghausen, DE; Rau, Harald;
Schamberg, Eckehard, Dr., 4300 Essen, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Verfahren zur Herstellung von hitzehärtbaren Siliconharzen

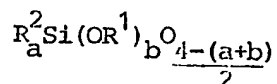
Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von hitzehärtbaren Siliconharzen durch Umsetzung eines niedermolekularen Alkoxysiloxans mit einem niedermolekularen Polyol mit 3 bis 6 Hydroxylgruppen im Molekül. Die Umsetzungsprodukte sind sehr niedrigviskos und weisen bereits bei Zusatz von etwa 20% Lösungsmittel, bezogen auf Festharz, geeignete Verarbeitungviskosität auf. (32 14 984)

DE 32 14984 A 1

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung eines in organischen Lösungsmitteln löslichen, hitzehärtbaren Siliconharzes durch partielle Umsetzung eines Alkoxysiloxans mit einem mindestens difunktionellen niedermolekularen Polyol, insbesondere in Gegenwart eines Katalysators, dadurch gekennzeichnet, daß man als

a) Alkoxysiloxan eine Verbindung der allgemeinen Formel

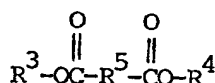


verwendet,

wobei R^1 eine niedere Alkylgruppe mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen,
 R^2 eine Alkyl- oder Phenylgruppe,
 $a = 1,0$ bis $1,2$,
 $b = 0,5$ bis $1,0$ ist,

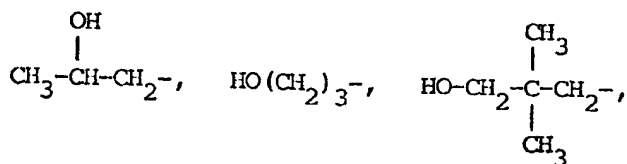
mit der Maßgabe, daß mindestens 50 Gew.-% der Formel
 $[R^2 Si(OR^1)O]_n$, $n = 3$ bis 8 , entsprechen,

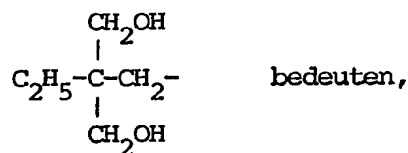
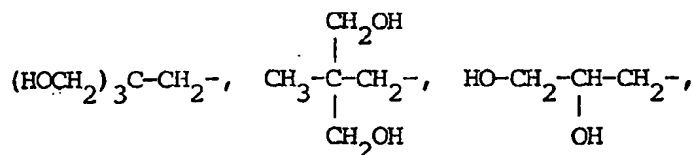
b) Polyol eine Verbindung der allgemeinen Formel



verwendet,

wobei R^3 und
 R^4 gleich oder verschieden sind und die Gruppe $HO(CH_2)_2$ -,





R^5 eine Alkylen-, Cycloalkylen- oder Phenylengruppe ist,

5 mit der Maßgabe, daß das Polyol mindestens drei Hydroxylgruppen aufweist,

wobei man das Alkoxysiloxan mit dem Polyol bis zu einem Umsetzungs-
grad von ≤ 70 % umsetzt, die Umsetzung jedoch mindestens so weit
10 führt, daß eine klare Lösung erhalten wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Alkoxy-
siloxane und Polyole in solchen Mengen einsetzt, daß der Quotient
15 $\frac{\text{SiOR}^1}{\text{COH}} = 0,8$ bis 1,2 ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Alkoxy-
siloxane einsetzt, bei denen mehr als 5 % der Anzahl R^2 -Gruppen
Phenylgruppen sind.

20 4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Polyole einsetzt, bei denen R^5 eine 1.4- oder 1.3-Phenylengruppe ist.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als
Härtungskatalysator ein Umsetzungsprodukt von 2 Mol des Polyols

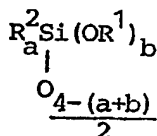
25 der Formel $\text{R}^3-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{R}^5-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{R}^4$, 2 bis 4 Mol Phthalsäure- oder Tri-
mellitsäureanhydrid und 1 Mol $\text{Ti}(\text{OR}^6)_4$ (R^6 = Alkylgruppe mit 1
bis 6 Kohlenstoffatomen) in Mengen von 0,2 bis 1,5 Gew.-%, bezogen
auf Festharz, zusetzt.

Th. G o l d s c h m i d t AG, Essen

Verfahren zur Herstellung von hitzehärtbaren Siliconharzen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines in organi-
schen Lösungsmitteln löslichen, hitzehärtbaren Siliconharzes durch
partielle Umsetzung eines Alkoxysiloxans mit einem mindestens difunk-
tionellen niedermolekularen Polyol, insbesondere in Gegenwart eines
5 Katalysators.

Aus der DE-OS 28 28 990 ist ein Verfahren zur Herstellung von hitze-
härtbaren Siliconharzen durch Umsetzung von Alkoxysiloxanen mit poly-
funktionellen organischen Hydroxylverbindungen bekannt. Bei diesem
10 Verfahren setzt man Siloxane der allgemeinen Formel



worin OR^1 eine Alkoxygruppe von primären oder sekundären aliphatischen
Alkoholen mit 1 bis 4 C-Atomen,
 R^2 eine Alkyl- und/oder Phenylgruppe ist,
15 a einen Wert von 1,0 bis 1,5,
b einen Wert von 0,1 bis 0,7 hat,

mit niedermolekularen mehrwertigen Alkoholen bei Temperaturen von 100
bis 160°C gegebenenfalls in Gegenwart an sich bekannter Umesterungska-
talyseatoren und Lösungsmittel unter Entfernung des Alkohols R^1OH in
20 einem solchen Mengenverhältnis miteinander um, daß einer $SiOR^1$ -Gruppe
etwa eine COH -Gruppe entspricht und bricht die Reaktion bei einem Um-
setzungsgrad von 25 bis 80 % durch Abkühlen auf eine Temperatur < 100°C
ab.

Die OR¹-Gruppen sind dabei Methoxy-, Ethoxy-, n- oder iso-Propoxy- oder -Butoxygruppen. Als niedermolekulare mehrwertige Alkohole werden Ethylenglykol, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Neopentylglykol, Glycerin, Pentaerythrit, Dimethylolcyclohexan sowie Gemische dieser Alkohole verwendet.

Die ausgehärteten Siliconharze dieses Verfahrens weisen einen sehr hohen Silicongehalt von 63 bis nahezu 98 Gew.-% auf und besitzen dadurch hohe Thermostabilität und gute Elastizität. Die Produkte können auch in Gegenwart relativ geringer Mengen Lösungsmittel verarbeitet werden. Wegen des hohen Silicongehaltes sind diese Produkte jedoch so thermoplastisch, daß sie sich in hochtemperaturbeständigen Einbrennlacken, z.B. für die dekorative Beschichtung von Haushaltsgeräten, nicht verwenden lassen.

Es fehlte nicht an Vorschlägen, die guten lacktechnischen Eigenschaften von Polyesterharzen, wie insbesondere hohe Oberflächenhärte, geringe Thermoplastizität und gute Chemikalienbeständigkeit, mit den guten Eigenschaften der Siliconharze, wie insbesondere der hohen Thermostabilität, zu kombinieren.

So sind bereits aus der US-PS 3 044 979 siliciumhaltige Polyester bekannt, die aus 70 bis 95 Gew.-% eines Mischhydrolysates von Organochlor-silanen mit 1,0 bis 1,75 organischen Gruppen pro Si-Atom und 30 bis 5 Gew.-% eines Polyesters mit einer Viskosität von 38 000 bis 42 000 cP, welcher aus niedrigen Alkylestern der Isophthalsäure, Terephthalsäure oder deren Mischungen und Ethylenglykol und einem gesättigten, mehrwertigen Alkohol mit mindestens 3 OH-Gruppen im Molekül besteht, hergestellt werden. Auch diese Produkte weisen aber noch eine sehr hohe Thermoplastizität auf, insbesondere bei hohem Silicongehalt, und außerdem sind durch die hohen Viskositäten Festkörper in der Bindemittellösung von über 50 % in der Praxis kaum realisierbar.

Mit Polyestern modifizierte Siliconharze, die im ausgehärteten Zustand hohe Flexibilität und Tiefziehfähigkeit aufweisen, sind in der DE-AS 22 32 419 beschrieben. Bei diesem Verfahren verwendet man gesättigte Polyester mit einer Hydroxylzahl von 60 bis 350 und Polysiloxanblöcke, welche 0,25 bis 0,70 Mol SiOR-Gruppen pro 100 g aufweisen,

in bezug auf die reaktiven Gruppen in einem Molverhältnis von 1,25 bis 0,8. Aufgrund des relativ niedrigen Silicongehaltes ist die Thermostabilität dieser Harze geringer als die der Produkte, welche einen hohen Siliconanteil aufweisen. Ein weiterer Nachteil besteht darin, daß diese modifizierten Siliconharze zur Einstellung der erforderlichen Verarbeitungsviskosität erhebliche Mengen Lösungsmittel benötigen.

Aus der DE-OS 25 21 170 sind Silicon/Polyester-Copolymere bekannt, die besonders für Beschichtungsanwendungen brauchbar sein sollen. Das Verfahren zeichnet sich durch Erhitzen einer Reaktionsmischung aus einem Silanhydrolysat und einem hydroxylgruppenreichen Polyester in Gegenwart eines Glykoletheracylats einer Carbonsäure aus. In dieser DE-OS wird ausgeführt, daß die Produkte dieses Verfahrens im allgemeinen aus etwa 70 bis etwa 95 % Silicon und als Rest Polyester zusammengesetzt sind. Ein Copolymer, das z.B. 85,5 % Silicon und 12,5 % Polyester enthält und eine Viskosität im Bereich von etwa 100 bis 300 Centipoise bei 25°C hat, ist am meisten bevorzugt. Damit sind diese Verfahrensprodukte aber wegen der Thermoplastizität nicht gut für thermostabile, dekorative Einbrennlackierungen geeignet. In der DE-OS 25 21 170 wird außerdem darauf hingewiesen, daß im Gegensatz zu dem Verfahren der US-PS 3 044 980, bei dem der Polyester bei der Copolymerisation lösungsmittelfrei verwendet wird, mit Vorteil Lösungsmittel aus der Gruppe der Glykoletheracylate eingesetzt werden sollen. Dabei wird ein Feststoffgehalt von etwa 55 bis 65 % empfohlen. Aus diesem Grunde eignen sich auch diese Verfahrensprodukte nicht befriedigend für eine rohstoff- und energiesparende, umweltfreundliche Beschichtung.

Schließlich ist noch aus der DE-OS 29 49 725 ein Verfahren zur Herstellung von mit Organo(poly)siloxan modifiziertem Polyester durch Umsetzung von verzweigtem, Si-gebundene Alkoxygruppen enthaltendem Organo(poly)siloxan mit alkoholische Hydroxylgruppen enthaltendem Polyester aus mindestens zwei Carboxylgruppen je Molekül enthaltender und von aliphatischen Mehrfachbindungen freier Carbonsäuren und/oder deren Anhydrid und/oder deren Ester mit 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthaltenden Alkanolen und Alkohol mit mindestens zwei Hydroxylgruppen je Molekül als einzigen zur Herstellung vom Polyester verwendeten Reaktionsteilnehmern bekannt. Kennzeichnungsgemäß wird als verzweigtes, Si-gebundene Alkoxygruppen enthaltendes Organo(poly)siloxan ein solches verwendet, dessen SiC-gebundene

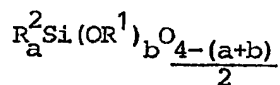
organische Reste mindestens zu 95 % ihrer Anzahl aus Methylresten, von denen jeweils nur ein Rest an ein Si-Atom gebunden ist, und dessen Alkoxygruppen aus Methoxygruppen oder Ethoxygruppen oder Gemischen dieser Alkoxygruppen bestehen und das höchstens 0,5 Gewichtsprozent Si-gebundene Hydroxylgruppen und nach Veraschung mindestens 40 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht vom jeweiligen Organo(poly)siloxan vor der Veraschung, SiO_2 enthält. Diese Alkoxysiloxane werden mit üblichen Hydroxylgruppen aufweisenden, gesättigten Polyestern umgesetzt. Die verwendeten Polyester sind dabei so hochmolekular, daß zur Einstellung einer geeigneten Viskosität für die Umsetzung mit dem Alkoxypolysiloxan die Polyester auf einen Feststoffgehalt von etwa 60 % verdünnt werden müssen. Die Verfahrensprodukte eignen sich zur Beschichtung von beispielsweise Holz, Organopolysiloxanelastomeren oder Aluminium und als Bindemittel für Glimmer, Glasfasern, Steinwolle, Magnesiumoxid oder Siliciumdioxid, insbesondere bei der Herstellung von Elektroisolierstoffen, jedoch nicht zur Herstellung thermisch belastbarer Beschichtungen.

Aus dem vorstehend geschilderten Stand der Technik ergibt sich somit, daß es bekannt ist, alkoxyfunktionelle Organopolysiloxane mit Hydroxylgruppen enthaltenden Polyestern umzusetzen. Die erhaltenen Produkte können zum Teil als Einbrennlacke verwendet werden. Die modifizierten Siliconharze weisen dabei jedoch im allgemeinen eine so hohe Viskosität auf, daß Festkörpergehalte von 60 % nicht wesentlich überschritten werden können.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, solche hitzehärtbaren, modifizierten Siliconharze aufzufinden, die eine so geringe Viskosität haben, daß zur Erreichung der Verarbeitungsviskosität nur geringe Mengen Lösungsmittel erforderlich sind. Die gewünschten Siliconharze sollen nach Möglichkeit nicht mehr als 20 % Lösungsmittel zur Einstellung der Verarbeitungsviskosität benötigen. Gleichzeitig sollen aber die guten Gebrauchseigenschaften der modifizierten Siliconharze erhalten bleiben.

Überraschenderweise gelingt die Lösung dieser Aufgabe dadurch, daß man als

a) Alkoxysiloxane eine Verbindung der allgemeinen Formel



verwendet,

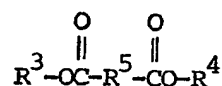
wobei R^1 eine niedere Alkylgruppe mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen,
 R^2 eine Alkyl- oder Phenylgruppe,

$a = 1,0$ bis $1,2$,

$b = 0,5$ bis $1,0$ ist,

mit der Maßgabe, daß mindestens 50 Gew.-% der Formel $[R^2 Si(OR^1)O]_n$,
 $n = 3$ bis 8 , entsprechen,

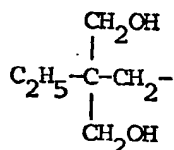
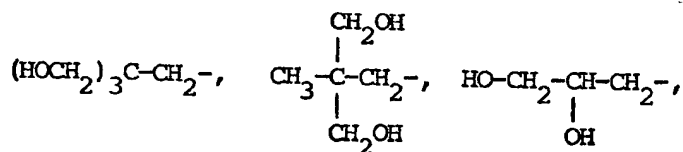
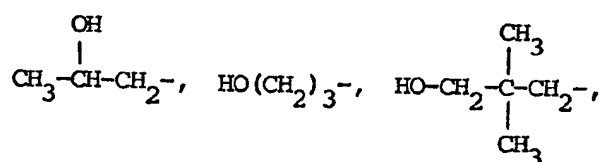
b) Polyol eine Verbindung der allgemeinen Formel



verwendet,

wobei R^3 und

R^4 gleich oder verschieden sind und die Gruppe $HO(CH_2)_2-$,



bedeuten,

mit der Maßgabe, daß das Polyol mindestens drei Hydroxylgruppen aufweist,

wobei man das Alkoxysiloxan mit dem Polyol bis zu einem Umsetzungsgrad von ≤ 70 % umsetzt, die Umsetzung jedoch mindestens so weit führt, daß eine klare Lösung erhalten wird. Vorzugsweise beträgt der Quotient $\text{SiOR}^1/\text{C-OH} = 0,8$ bis 1,2.

Das zur Umsetzung verwendete Alkoxysiloxan kann in an sich bekannter Weise hergestellt werden. Es muß jedoch die wesentliche Bedingung erfüllen, daß mindestens 50 Gew.-% der Formel $[\text{R}^2\text{Si}(\text{OR}^1)\text{O}]_n$, wobei n einen Wert von 3 bis 8 hat, entsprechen. Das eingesetzte Alkoxysiloxan oder zumindest seine überwiegende Menge ist deshalb relativ niedermolekular. Es enthält im allgemeinen etwa 80 Gew.-% Anteile, die bei einem verminderten Druck von etwa 1 bis 10 Torr destillierbar sind. Derartige Alkoxysiloxane entstehen z.B. bei der Hydrolyse und Kondensation der entsprechenden Alkoxysilane bei Temperaturen von 20 bis etwa 60°C.

Es war für den Fachmann überraschend, daß solche relativ niedermolekularen Alkoxysiloxane nach dem Umsatz mit Polyolen mit ausreichender Härtungsgeschwindigkeit vernetzt werden können.

R^1 ist eine niedere Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, die geradkettig oder im Falle der höheren Kohlenstoffzahl verzweigt sein kann. R^2 ist eine Alkyl- oder Phenylgruppe. Als Alkylgruppe ist die Methylgruppe bevorzugt. Besonders günstige Ergebnisse werden erhalten, wenn man Alkoxysiloxane verwendet, bei denen mehr als 5 % der Anzahl R^2 -Gruppen Phenylgruppen sind.

Von erfindungswesentlicher Bedeutung ist jedoch auch die Auswahl des Polyols, welches mit dem Alkoxysiloxan umgesetzt wird. Diese Polyole sind ebenfalls niedermolekular. Das Polyol kann 3 bis 6 Hydroxylgruppen aufweisen. Das bedeutet, daß nur eine der Gruppen R^3 und R^4 die Bedeu-

tung der Gruppe $\text{HO}(\text{CH}_2)_2-$, $\text{CH}_3-\overset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_2-$, $\text{HO}(\text{CH}_2)_3-$ oder $\text{HO}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}}-\text{CH}_2-$

haben kann. Die beiden Estergruppen sind durch eine zweiwertige Kohlenwasserstoffbrücke miteinander verbunden. Diese Brücke wird durch die Gruppe R^5 gebildet, wobei R^5 eine Alkylen-, Cycloalkylen- oder Phenylengruppe ist. Hat R^5 die Bedeutung einer Alkylengruppe, weist diese vorzugsweise 4 bis 7 Kohlenstoffatome auf. Besonders bevorzugt sind die 1.4- und die 1.3-Phenylengruppen. Als Cycloalkylengruppe ist die Cyclohexylengruppe bevorzugt. Herstellungsbedingt können in untergeordneter Menge auch Oligo-Esterpolyole dieser Verbindungen enthalten sein.

10

Das Alkoxysiloxan und das Polyol werden vorzugsweise in solchen Mengen miteinander umgesetzt, daß der Quotient $\frac{SiOR^1}{COH} = 0,8$ bis 1,2 ist. Besonders bevorzugt ist ein Quotient von etwa 1.

15

Die Umsetzung der Reaktionspartner wird maximal bis zu einem Umsetzungsgrad von 70 % geführt und dann abgebrochen. Die restliche Umsetzung und die damit verbundene Aushärtung des Produktes erfolgt auf der zu beschichtenden Oberfläche. Wählt man einen niedrigeren Umsetzungsgrad, so ist jedoch zu beachten, daß die Umsetzung so weit geführt sein soll, daß eine klare Lösung der Produkte ineinander erhalten wird. Diese Verträglichkeit hängt von der Art des verwendeten Alkoxysiloxans und des Polyols ab. Im allgemeinen werden die Ausgangsprodukte und die Umsetzungsprodukte miteinander bei einem Umsatz von etwa 40 bis 50 % verträglich. Diese Lösungen bleiben dann auch nach dem Abkühlen noch klar.

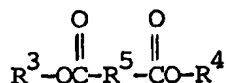
20

Die Umesterung der Alkoxysiloxane und die Aushärtung erfolgen unter Verwendung von Katalysatoren. Aus dem Stand der Technik sind hierfür Titansäureester bekannt. Sie können auch beim erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden. Beispiel eines solchen Titansäureesters ist Tetrabutyltitanat.

25

Dieser Katalysator kann auch für die Härtung des Verfahrensproduktes beim Einbrennen verwendet werden. Es hat sich jedoch gezeigt, daß besonders günstige Eigenschaften der eingebrannten Beschichtung dann erhalten werden, wenn man als Härtungskatalysator dem partiellen Umsetzungsprodukt eine Verbindung in Mengen von 0,2 bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf Festharz, zusetzt, die durch Umsetzung von 2 Mol des Polyols der Formel

30



2 bis 4 Mol Phthalsäure- oder Trimellitsäureanhydrid und 1 Mol $\text{Ti}(\text{OR})_4$ erhalten worden ist. R^3 , R^4 und R^5 haben die bereits angegebene Bedeutung. Jedoch können R^3 und R^4 unabhängig von der Art der Gruppe gleich oder verschieden sein. R^6 ist dabei eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen. Bei Verwendung dieses Umsetzungsproduktes als Katalysator wird die Lagerstabilität der Harze, die Vernetzungsdichte der eingebrannten Harze, deren mechanische und chemische Belastbarkeit insbesondere durch wäßrige Medien erhöht. Ein Vorteil des Katalysators ist auch seine gute Löslichkeit in dem partiellen Umsetzungsprodukt aus Alkoxysiloxan und erfindungsgemäß zu verwendendem Polyol.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten hitzehärtbaren Siliconharze zeigen die geforderte niedrige Viskosität. Sie können durch geringe Zusätze üblicher Lösungsmittel, wie z.B. Ethylglykolacetat, Xylol, in eine gebrauchsfertige Form gebracht werden. Im allgemeinen genügen Zusätze von 20 % Lösungsmittel, bezogen auf Festkörper. Die erfindungsgemäß hergestellten Harze härten bei Temperaturen von 200°C in etwa 30 Minuten aus. Wird die Temperatur auf etwa 270°C gesteigert, läuft die Härtung bereits innerhalb von 5 bis 10 Minuten ab. Die erhaltenen Überzüge haften gut auf metallischem Untergrund, sind elastisch und besonders thermisch belastbar. Die Wasser- und Detergentienfestigkeit der eingebrannten Filme, insbesondere bei Verwendung des vorzugsweise zu verwendenden Katalysators, sind ausgezeichnet.

Das erfindungsgemäße Verfahren soll durch die folgenden Beispiele noch näher erläutert werden.

Beispiel 1

a) Herstellung von Bis(2,2-dihydroxymethyl)butylterephthalat (BBT)

194 g (1 Mol) Dimethylterephthalat und 268 g (2 Mol) 2,2-Di(hydroxymethyl)butan(1)ol (Trimethylolpropan) werden in einem Kolben aufgeheizt. Bei Erreichen einer Temperatur von 140°C werden 0,5 g Mg-Acetat zugesetzt. Nun wird innerhalb von 3 Stunden die Temperatur

stetig auf 240°C gesteigert. Während dieser Zeit werden insgesamt 64 g (2 Mol) Methanol abdestilliert. Der Kolbeninhalt wird langsam abgekühlt und bei Erreichen von 140 bis 150°C mit 100 g Diglykoldimethylether versetzt. Nun wird auf Raumtemperatur gekühlt.

5

Das Produkt hat einen Festkörpergehalt von 80 % und die OH-Zahl beträgt 560 mg KOH.

b) Herstellung eines Phenylethoxypolysiloxans

10 240 g (1 Mol) Phenyltriethoxysilan werden mit katalytischen Mengen HCl und 100 g wasserfreiem Ethanol versetzt. Die Lösung wird unter Rühren auf 60°C aufgeheizt. Bei dieser Temperatur wird ein Gemisch aus 162 g Ethanol und 18 g (1 Mol) Wasser innerhalb von 30 Minuten zugetropft. Anschließend wird das überschüssige Ethanol unter ver-

15 mindertem Druck abdestilliert.

Das Polymerengemisch hat einen mittleren Ethoxygehalt von 25 %; 80 % des Produktes sind bei 180°C/2 Torr destillierbar; und dieses Produkt hat einen Ethoxywert von 27 % und ein Molgewicht von 830.

20 Es entspricht damit der Formel $\left[\text{C}_6\text{H}_5\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{O} \right]_5$.

c) Umsetzung von EBT mit dem Phenylethoxypolysiloxan

120 g Bis(2,2-dihydroxymethyl)butylterephthalat-Lösung (80 %ig; 1 Mol C-OH) und 165 g des Phenylethoxypolysiloxans (100 %ig; 0,9 Mol Si-OC₂H₅) werden mit 30 g Ethylglykolacetat und 5 g einer 10 %igen

25 Lösung von Tetrabutyltitanat in Butylacetat versetzt und auf 135°C aufgeheizt. Innerhalb von einer halben Stunde werden 25 g Ethanol abdestilliert (Umsatz: 60 %). Das Produkt wird rasch abgekühlt. Es besitzt eine Viskosität von 1200 cSt/25°C bei einem Festkörper-

30 gehalt von 80 %, der mit Ethylglykolacetat eingestellt wird. Das Produkt ist farblos und völlig klar.

d) Herstellung eines Härtungskatalysators

30 g Bis(2,2-dihydroxymethyl)butylterephthalat-Lösung (80 %ig; 0,06 Mol) werden mit 18 g Diglykoldimethylether versetzt und auf 130°C aufgeheizt, darin 13,3 g Phthalsäureanhydrid (0,09 Mol) ge-

löst und die abgekühlte Lösung zu einer auf 130°C aufgeheizten Lösung aus 10 g (0,03 Mol) Tetrabutyltitanat, gelöst in 8 g Diglykoldimethylether, langsam zutropft. Während des Zutropfens wird Butanol abdestilliert. Unmittelbar nach dem Zutropfen beträgt die
 5 Destillatmenge 7 g, davon 3,9 g Butanol, was einem Umsatz von 45 % der Theorie entspricht. Das Produkt wird abgekühlt.

e) Anwendungstechnische Prüfung

Je 100 g des nach c) hergestellten Siliconharzes werden mit
 10 1) 0,5 g des nach d) hergestellten Härtungskatalysators sowie
 2) 0,7 g Tetrabutyltitanat, 10 %ig in Butylglykol vermischt und mit 80 g TiO₂ pigmentiert. Die Lacke werden mit einer Rakel auf Aluminiumprüfbleche (Bonder 1401 AL) aufgebracht und nach einer Abluftzeit von 10 Minuten in einem Ofen (Temperatur 270°C) 10 Minuten lang ausgehärtet. Die Schichtdicke beträgt 30 bis 35 µm.
 15

Die Prüfung ergibt folgende Werte:

20		1)	2)
	Thermoplastizität		
	(Bleistift-Härte nach Wolff-Wilborn)		
	bei 20°C	3 H	2 H
	bei 150°C	3 H	H B
25	Gilbung		
	(b-Werte nach Hunter-Lab)		
	Nullprobe	- 1,2	- 1,2
	nach 3 h/300°C	+ 0,8	+ 0,9
	Detergentienfestigkeit		
30	(3 h Einhängen der Prüfbleche in 3 %ige Waschmittellösung)	kein Angriff	schwacher Angriff (geringer Glanzverlust)
35	In Thermoplastizität und Detergentienfestigkeit ist die mit dem erfindungsgemäßen Katalysator ausgehärtete Beschichtung deutlich besser. Die Gilbung ist erwartungsgemäß in beiden Fällen gleich.		

Die obengenannten Beschichtungen werden wiederholt und unter Coil-Coating-Bedingungen (265°C OT, 60 Sek.) ausgehärtet. Bei beiden Prüfblechen liegt die MEK-Beständigkeit bei > 200 Doppelhüben. Die Flexibilität nach der ECCA-Norm beträgt in beiden Fällen 2 T. Damit ist
 5 deutlich gemacht, daß der erfindungsgemäße Katalysator zwar zu verbesserten Gebrauchseigenschaften führt, nicht aber zu geringerer Flexibilität, wie bei erhöhter Vernetzungsdichte zu erwarten wäre.

10

Beispiel 2

Analog Beispiel 1 wird ein ethoxyfunktionelles Methylphenylpolysiloxan mit einem molaren Methyl/Phenyl-Verhältnis von 2 und einem R/Si-Verhältnis von 1 hergestellt. Das Polymerengemisch weist einen Ethoxygehalt von 32,5 % auf. 75 % des Produktes sind unter vermindertem Druck destillierbar und weisen einen Ethoxywert von 36 % auf, was der Formel
 15 $\left[(\text{CH}_3)_{0,67} (\text{C}_6\text{H}_5)_{0,33} \text{Si} (\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \right]_n$ entspricht.

Das Molgewicht liegt bei 680, woraus sich für n ein Wert von 5,5 ergibt.

20

Das Methylphenylpolysiloxan wird mit einem entsprechend dem Beispiel 1 a) aus 194 g (1 Mol) Dimethylisophthalat und 240 g (2 Mol) 2,2-Dimethylolpropan(1)ol (Trimethylolethan) hergestellten Polyol umgesetzt. Die 80 %ige Lösung weist eine Viskosität von 2000 cSt/25°C auf und wird mit 0,5 g des nach Beispiel 1 d) hergestellten Härtungskatalysators ver-
 25 setzt, filtriert und entsprechend der in Beispiel 1 e) beschriebenen Weise anwendungstechnisch geprüft.

Ergebnis der Prüfung:

Härte nach Wolff-Wilborn

30 bei 20°C 3 H
 bei 150°C 3 H

Detergentientest (3 h) schwacher Angriff, leichter Glanzverlust

Gilbung (b-Werte)

Nullprobe - 1,2
 35 nach 3 h/300°C + 2,0

Beispiel 3

124 g eines ethoxyfunktionellen Methylpolysiloxans mit einem Methyl/
 Silicium-Verhältnis von 1, einem Ethoxygehalt von 40 % und 75 % destil-
 lierbaren Anteilen werden analog Beispiel 1 c) mit 115,6 g Bis(2,2-di-
 5 hydroxymethyl)propylterephthalat (80 %ig in Diglykoldimethylether; her-
 gestellt aus Dimethylterephthalat und 2,2-Dihydroxymethylpropan(1)ol
 (Trimethylolpropan) im molaren Verhältnis 1 : 2) umgesetzt. Der Umsatz
 beträgt 55 % (berechnet aus der abdestillierten Menge Ethanol); das
 Produkt wird mit Ethylglykolacetat auf 80 % Festkörpergehalt eingestellt
 10 und hat eine Viskosität von 1800 cSt/25°C.

Die anwendungstechnische Prüfung, analog der in Beispiel 1 e) beschrie-
 benen Weise, liefert folgende Ergebnisse:

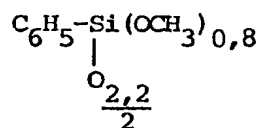
15 Härte nach Wolff-Wilborn
 bei 20°C 7 H
 bei 150°C 2 H
 Detergentienfestigkeit leichter Angriff, starker Glanzverlust
 (nach 3 h)

20

Beispiel 4

(nichterfindungsgemäßes Vergleichsbeispiel)

150 g eines Phenylmethoxypolysiloxans, das in seiner Zusammensetzung
 25 der Formel



entspricht, eine Viskosität von 1500 cSt/25°C, sowie ein mittleres Mol-
 gewicht von 1200 aufweist und nur 45 % destillierbare Anteile enthält,
 wird mit 150 g eines Polyesters umgesetzt, der aus 194 g (1 Mol) Di-
 30 methylterephthalat und 95 g (0,7 Mol) 2,2-Dihydroxymethylbutan(1)ol
 (Trimethylolpropan) und 27,6 g (0,6 Mol) Ethylenglykol hergestellt wor-
 den ist. Die OH-Zahl des Polyesters beträgt 320 mg KOH. Die Umsetzung

erfolgt wie in Beispiel 1 c) beschrieben. Das Produkt wird mit Ethylglykolacetat auf 60 % Festkörper eingestellt und hat eine Viskosität von 1200 cSt/25°C.

- 5 100 g des Siliconharzes werden mit 0,7 g Tetrabutyltitanat, 10 %ig in Butylglykol versetzt, mit 60 g TiO_2 pigmentiert.

Die anwendungstechnische Prüfung erfolgt in der in Beispiel 1 e) beschriebenen Weise.

10

Prüfergebnisse:

	Härte nach Wolff-Wilborn	
	bei 20°C	3 H
15	bei 150°C	F - H
	Detergentienfestigkeit	leichter Angriff (Glanzverlust)
	Gilbung	
	Nullprobe	- 1,2
	nach 3 h/300°C	+ 0,9

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Patentschrift
⑪ DE 34 12 648 C2

⑤1 Int. Cl. 4:
C07 F 7/18

⑳ Aktenzeichen: P 34 12 648.1-42
㉑ Anmeldetag: 4. 4. 84
㉒ Offenlegungstag: 24. 10. 85
㉓ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 19. 6. 87

DE 34 12 648 C2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

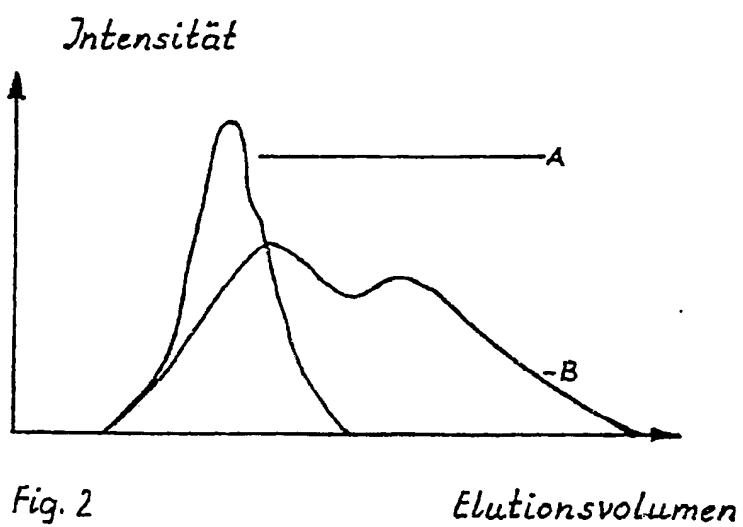
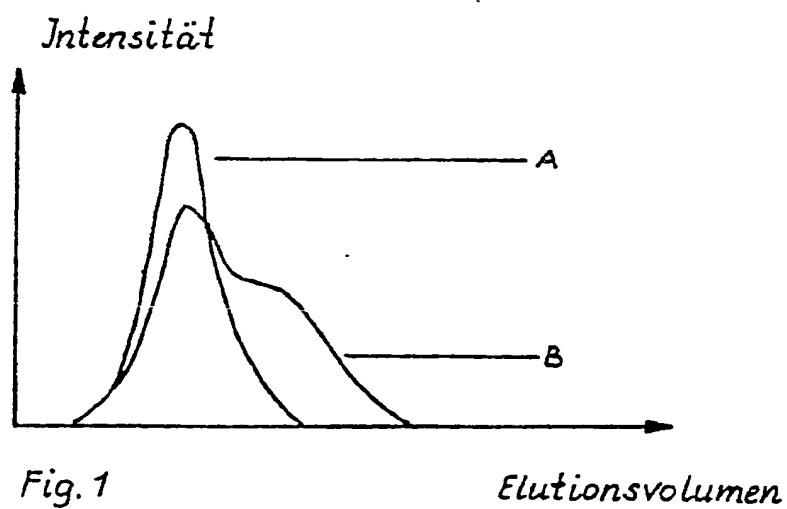
㉔ Patentinhaber:
Th. Goldschmidt AG, 4300 Essen, DE

㉕ Erfinder:
Schamberg, Eckehard, Dr.; Koerner, Götz, Dr.; Rau,
Harald, 4300 Essen, DE

㉖ Im Prüfungsverfahren entgegengehaltene
Druckschriften nach § 44 PatG:
NICHTS-ERMITTELT

㉗ Verfahren zur Herstellung von Siliconharzvorprodukten

DE 34 12 648 C2



Patentanspruch

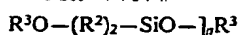
Verfahren zur Herstellung von Siliconharzvorprodukten mit enger Molekulargewichtsverteilung bei einem mittleren Molekulargewicht ≤ 1500 , die der allgemeinen Formel



entsprechen, in der R^1 eine niedere Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, R^2 eine Phenyl- oder eine Methylgruppe bedeuten, $a = 1$ bis 1,7 und $b \leq 1$ ist, durch Alkohololyse/Hydrolyse und partielle Kondensation von Organochlorsilanen mit Alkohol/Wasser in Gegenwart von Organopolysiloxanen bei erhöhter Temperatur, wobei sich die Bedeutung des Restes R^2 und der Wert a aus der Art und Menge der eingesetzten Silane und Siloxane ergeben, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in Gegenwart von artfremden Organopolysiloxanen der allgemeinen Formel



(I)



(II)

und/oder

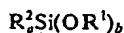


(III)

wobei R^2 und b die bereits genannte Bedeutung haben, R^3 ein Wasserstoffrest oder der Rest R^1 und $n > 1$ ist, in solchen Mengenverhältnissen, daß der Quotient aus Anzahl der SiCl-Gruppen zu Anzahl der Siloxanylgruppen $\geq 0,1$ ist, und bei Temperaturen $> 40^\circ C$ durchführt.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren gemäß des Patentanspruchs zur Herstellung von Siliconharzvorprodukten mit enger Molekulargewichtsverteilung bei einem mittleren Molekulargewicht ≤ 1500 , die der allgemeinen Formel



entsprechen, in der R^1 eine niedere Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, R^2 eine Phenyl- oder eine Methylgruppe bedeuten, $a = 1$ bis 1,7 und $b \leq 1$ ist, durch Alkohololyse/hydrolyse und partielle Kondensation von Organochlorsilanen mit Alkohol/Wasser in Gegenwart von Organopolysiloxanen bei erhöhter Temperatur, wobei sich die Bedeutung des Restes R^2 und der Wert a aus der Art und Menge der eingesetzten Silane und Siloxane ergeben.

In den deutschen Offenlegungsschriften 32 14 984 und 32 14 985 werden Verfahren zur Herstellung von Siliconharzen beschrieben, die unter anderem dadurch gekennzeichnet sind, daß man Alkoxysiloxane der vorgenannten Formel, worin R^1 und R^2 die bereits angegebene Bedeutung haben und $a = 1,0$ bis 1,2 und $b = 0,5$ bis 1 sind, verwendet, mit der Maßgabe, daß mindestens 50 Gew.-% der Formel $[R^2Si(OR^1)O]_n$, $n=3$ bis 8, entsprechen. Die verwendeten Alkoxysiloxane sind überwiegend niedermolekular und entstehen aus den entsprechenden Chlorsilanen mit Alkohol/Wasser bei Reaktionstemperaturen von 20 bis 60°C.

In der DE-OS 28 28 990 werden zur Herstellung von hitzhärtbaren Siliconharzen ebenfalls Alkoxysiloxane verwendet, die der oben genannten Formel, worin R^1 und R^2 die angegebene Bedeutung haben und $a = 1$ bis 1,5 und $b = 0,1$ bis 0,7 sind, entsprechen. Die Herstellung der Siloxane bereitet jedoch häufig Schwierigkeiten, und zwar insbesondere dann, wenn die Cöhydrolyse/Cokondensation von Phenyltrichlorsilan mit Methyltrichlor-, Dimethyldichlor- und/oder Trimethylchlorsilan erfolgt. Die niedrigen Siedepunkte dieser Silane führen zu hohen Silanverlusten und in betrieblichem Maßstab schwer reproduzierbaren Harzvorprodukten.

Die End Eigenschaften der ausgehärteten Siliconharze oder Siliconkombinationsharze werden durch die organischen Reste R^2 sowie durch das R^2/Si -Verhältnis ganz wesentlich mitbestimmt. Daher ist es häufig wünschenswert, neben Organotrichlorsilan auch größere Mengen Diorganodichlorsilan sowie gegebenenfalls Triorganochlorsilan mitzuverwenden. Wegen der unterschiedlichen Reaktivitäten der Organotrichlorsilane einerseits und der Diorganodichlor- bzw. Triorganochlorsilane andererseits führt die Cöhydrolyse/Cokondensation häufig zu einem schwer reproduzierbaren Gemisch von Alkoxysiloxanen, die zwar im Mittel der vorgenannten Formel entsprechen, jedoch hinsichtlich der Zusammensetzung der einzelnen Moleküle und der Verteilung der Molekulargewichte sehr unterschiedlich sind. Solche Siliconharzvorprodukte führen zu ungünstigen Eigenschaften der

daraus hergestellten Siliconharze oder Siliconkombinationsharze, wie z. B. langen Härtingszeiten.

Es ist bekannt, noch härtbare Siliconharze nach ihrer Kondensation zu höhermolekularen Harzgemischen durch Äquilibrierung in ein molekulares Gleichgewicht zu bringen. Solche äquilibrierten Harze besitzen ein höheres mittleres Molekulargewicht als die Siliconharzhydrolysate und weisen eine einheitlichere Molekulargewichtsverteilung als die Harzgemische, die sich bei der Kondensation der Siliconharzhydrolysate bilden, auf (Polym. Prep. Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem. 15 (2), 7s6 (1974)). Das bedeutet, daß bei dieser Äquilibrierung Spaltung und Neuknüpfung von Si—O—Si-Bindungen folgen. Über die Katalyse dieser Reaktionen ist in der Publikation von Shinohara nichts ausgesagt.

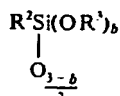
Die Spaltung von Organopolysiloxanen mit HCl führt nach der Lehre der DE-OS 31 51 677 bei Ausbeuten bis 99% zu Chlorsilanen, wenn man die gebildeten Chlorwasserstoffhydrate aus dem Reaktionssystem entfernt. Würde man das Wasser nicht entfernen, wo würde vermutlich nach Art einer Äquilibrierung neben dem Abbau gleichzeitig eine erneute Kondensation stattfinden. Diese Reaktionen sind aber nur für mono- und bifunktionelle Siloxeinheiten enthaltende Siloxane beschrieben. Es war zu erwarten, daß diese Reaktionen in Gegenwart trifunktionelle Einheiten enthaltender Siloxane nicht zu dem gewünschten Abbau, sondern zu hochmolekularen bis vergelten Produkten führen.

Aus der US-PS 40 56 492 kann man eine dem Fachmann geläufige Erfahrung ableiten, daß Hydrolysate aus Organotrichlorsilanen in salzsaurer Lösung leicht vergelen, also weder zu einem Abbau gemäß DE-OS 31 51 677 noch zur Einstellung eines molekularen Gleichgewichts durch Äquilibrierung, wie oben angegeben, führen. Die bekanntlich sehr unterschiedlichen Reaktivitäten der Hydrolysate aus Organotrichlorsilan einerseits sowie Diorganodichlor- und Triorganochlorsilan andererseits sind auch daraus ersichtlich, daß die sauer katalysierte Kondensation solcher Organosilanhydrolyse nach US-PS 40 56 492 nur in Gegenwart trifunktioneller Siloxeinheiten möglich ist und zu höhermolekularen Produkten führt, die als Harzvorprodukte nicht geeignet sind.

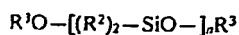
In der DE-OS 28 06 036 ist ein Verfahren zum Herstellen von Polysiloxanen durch Umsetzung von Halogensilan mit Alkohol und Wasser in Gegenwart des gewünschten Polysiloxans, also eines Polysiloxans, dessen Zusammensetzung mit der des Endproduktes übereinstimmt, beschrieben. Diese Angaben lassen den Schluß zu, daß man davon ausgegangen ist, daß das mitverwendete Polysiloxan bei der Hydrolyse/Kondensation in seiner molekularen Zusammensetzung nicht wesentlich verändert wird und nur als arteigenes Lösungsmittel dient.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, ein Verfahren zu finden, nach dem möglichst molekulareinheitliche, niedermolekulare Alkoxysilane der vorgenannten Formel hergestellt werden können. Der Begriff der möglichst hohen Molekulareinheitlichkeit definiert dabei insbesondere Produkte, deren Individuen bezüglich ihrer Menge einer möglichst engen Gaußschen Verteilung entsprechen. Unter niedermolekular sind insbesondere Produkte zu verstehen, deren mittleres Molekulargewicht einen Wert von 1500 nicht überschreitet. Insbesondere sollen solche Organoalkoxysiloxane hergestellt werden, die ein R²/Si-Verhältnis von 1,0 : 1,7 aufweisen. Das Verfahren muß auch auf einfache Weise technisch durchführbar sein und zu Produkten hoher Qualitätskonstanz führen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man die Umsetzung in Gegenwart von artfremden Organopolysiloxanen der allgemeinen Formel



(I)



(II)

und/oder



(III)

wobei R² und b die bereits genannte Bedeutung haben, R³ ein Wasserstoffrest oder der Rest R¹ und n > 1 ist, in solchen Mengenverhältnissen, daß der Quotient aus Anzahl der SiCl-Gruppen zu Anzahl der Siloxanylgruppen $\geq 0,1$ ist, und bei Temperaturen > 40°C durchführt.

Es war überraschend, daß unter den Bedingungen der Alkoholyse von Organochlorsilanen mit teilweiser Hydrolyse und Kondensation trotz Anwesenheit von trifunktionellen Organosilanen und/oder Organosiloxeinheiten keine Kondensation zu höhermolekularen oder gelhaltigen Organosiloxanen erfolgt. Es war erst recht nicht zu erwarten, daß das erfindungsgemäße Verfahren zu einheitlichen, niedermolekularen Organosiloxanen führen würde, die sich zur Herstellung von Siliconharzen oder Siliconkombinationsharzen, im Sinne der deutschen Offenlegungsschriften 28 28 990, 32 14 984 oder 32 14 985, eignen. Es war auch nicht zu erwarten, daß schon geringe Mengen Si—Cl zur vollständigen Spaltung des Organopolysiloxans ausreichen, welche zur Bildung der neuen molekulareinheitlichen Organopolysiloxane erforderlich sind.

Ein wesentlicher Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß bei hohen Reaktionstemperaturen gearbeitet werden kann, die zu erheblichen Silanverlusten führen würden, wenn man die Cokondensation unter Zusatz der entsprechenden, niedrig siedenden Chlorsilane durchführen würde. Diese hohen Reaktionstemperaturen sind jedoch zur Erzielung molekulareinheitlicher Organoalkoxysiloxane erforderlich.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß gerade solche Organoalkoxysiloxane mitverwendet werden, die der gewünschten molekularen Zusammensetzung nicht entsprechen. Fehlchargen müssen daher nicht verworfen, sondern können in einfacher Weise wieder eingesetzt und entsprechend aufgearbeitet werden.

Ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht ferner darin, daß die erhaltenen Organoalkoxysiloxane zu deutlich besseren Produkteigenschaften führen als solche Cohydrolysate/Cokondensate, die unter ausschließlicher Verwendung der entsprechenden Chlorsilangemische mit Alkohol/Wasser erhalten werden.

- 5 Als Organohalogensilane können Organotrichlorsilane, Diorganodichlorsilane, Triorganochlorsilane oder deren Gemische verwendet werden. Die Silane sind entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfahren dabei nach Art und Menge so auszuwählen, daß sie gemeinsam mit dem Organopolysiloxan oder dem Organopolysiloxan-
- 10 gemisch die stöchiometrischen Bedingungen zur Bildung der gewünschten Verfahrensprodukte erfüllen. Vorzugsweise werden solche Organosilane verwendet, die bei höheren Temperaturen siedend, insbesondere Phenyltrichlorsilan.

Das Organopolysiloxan kann dem Reaktionsgemisch aus Chlorsilan, Alkohol und Wasser zugesetzt werden. Es kann aber auch zusammen mit einem Teil des Alkohols vorgelegt werden, wobei das Chlorsilan diesem Gemisch zugegeben und dann die Reaktion unter Zusatz von restlichem Alkohol/ Wasser fortgesetzt wird.

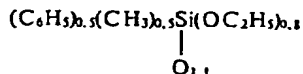
- 15 Die Molekulargewichtsverteilung des Organoalkoxysiloxans hängt u. a. von Reaktionstemperatur und Reaktionszeit ab. Beide Parameter sind in weiten Grenzen variierbar. Die Temperaturen liegen in der Regel zwischen 50 und 70°C, die Reaktionszeit zwischen 15 Minuten und 2 Stunden. Höhere Reaktionstemperaturen bzw. längere Reaktionszeiten begünstigen die Einstellung des thermodynamisch vorgegebenen Gleichgewichts enger Molekulargewichtsverteilung.

- 20 Nach Beendigung der Reaktion kann das Organoalkoxysiloxan gegebenenfalls unter vermindertem Druck durch Destillation gereinigt werden. Dabei werden neben dem überschüssigen Alkohol die flüchtigen Reaktionsprodukte, wie HCl, entfernt.

- In den folgenden Beispielen werden die erfindungsgemäß hergestellten Organoalkoxysiloxane in ihren physikalischen Eigenschaften beschrieben und mit Produkten verglichen, die nicht erfindungsgemäß hergestellt wurden, aber jeweils der gleichen allgemeinen Formel entsprechen. Darüber hinaus werden die Organoalkoxysiloxane gemäß DE-OS 28 28 990 sowie analog DE-OS 32 14 984 zu Siliconharzen bzw. Siliconkombinationsharzen umgesetzt. Es werden die verbesserten Eigenschaften gezeigt, die man mit den erfindungsgemäß hergestellten Siliconharzvorprodukten erhält.

Beispiel 1

- 30 Herstellung von Harzvorprodukten der Formel



A) Erfindungsgemäße Herstellung

- 211,5 g (1 Mol) Phenyltrichlorsilan werden langsam mit 160 g ($\approx 3,5$ Mol) Ethanol versetzt. Nun werden 85,5 g
- 40 Methylethoxypolysiloxan der Formel $\text{CH}_3\text{—Si(O)}_{1,25}\text{(OCH}_2\text{CH}_3\text{)}_{0,5}$ zugesetzt und das Reaktionsgemisch auf 60°C aufgeheizt. Nach 15 Minuten werden 17,1 g (0,95 Mol) Wasser tropfenweise zugesetzt. Nach beendeter Wassergabe wird das Reaktionsgemisch bei 16 mbar destilliert.

Das Phenylmethylethoxysiloxan weist folgende analytische Daten auf:

- 45 Viskosität: 95 mm²/s bei 25°C
 Ethoxygehalt: 27,0% (theoretisch 28,2%)
 Si-Ausbeute: 100% der Theorie

B) Nichterfindungsgemäße Herstellung

- 149,5 g (1,0 Mol) Methyltrichlorsilan werden tropfenweise mit 300,0 g ($\approx 6,5$ Mol) Ethanol versetzt. Nach 15 Minuten wird das Reaktionsgemisch auf 30°C erwärmt. 211,5 g (1,0 Mol) Phenyltrichlorsilan werden langsam zugegeben. Nach beendeter Silanzugabe werden tropfenweise 39,6 g (2,2 Mol) Wasser zugesetzt. Nach weiteren 15 Minuten wird das Reaktionsprodukt bei 16 mbar destilliert.

- 55 Das Phenylmethylethoxysiloxan weist folgende analytische Daten auf:

- Viskosität: 450 mm²/s bei 25°C
 Ethoxygehalt: 26% (theoretisch 28,2%)
 Si-Ausbeute: 96%

- 60 Die Gelchromatogramme der Harzvorprodukte A und B sind in Fig. 1 dargestellt.

C) Erfindungsgemäße Herstellung

- 65 63,8 g des Harzvorproduktes B und 85,5 g Methylethoxypolysiloxan der Formel $\text{CH}_3\text{—Si(O)}_{1,25}\text{(OC}_2\text{H}_5\text{)}_{0,5}$ und 160 g ($\approx 3,5$ Mol) Ethanol werden vorgelegt, dann langsam 211,5 g (1,0 Mol) Phenyltrichlorsilan zugesetzt und auf 60°C aufgeheizt. Nach 20 Minuten werden tropfenweise 16,7 g (0,93 Mol) Wasser zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wird nach beendeter Wassergabe bei 16 mbar destilliert.

Das Reaktionsprodukt weist folgend analytische Daten auf:

Viskosität: 98 mm²/s bei 25°C
 Ethoxygehalt: 27,5% (theoretisch 28,2%)
 Si-Ausbeute: 100%

Das Gelchromatogramm des Harzvorproduktes C ist mit dem von A identisch. Dieses Beispiel zeigt somit, daß das erfindungsgemäße Verfahren die Aufarbeitung eines Harzvorproduktes (B) mit unerwünschter Zusammensetzung in ein dem Harzvorprodukt A entsprechendes Produkt ermöglicht.

D) Herstellung von Siliconkombinationsharz gemäß DE-OS 32 14 984 (nichterfindungsgemäße Weiterverarbeitung)

99,5 g (0,25 Mol) Bis(2,2-dihydroxymethyl)butylterephthalat und 150 g (0,9 Mol SiOC₂H₅) Harzprodukt A werden mit 30 g Ethylglykolacetat und 5 g einer 10%igen Lösung von Tetrabutyltitanat in Butylacetat zugesetzt und 30 Minuten bei 135°C unter Abdestillation von 25 g Ethanol (Umsatz: 60%) umgesetzt. Das Produkt wird abgekühlt und besitzt eine Viskosität von 1150 mm²/s bei 25°C und einen Festkörpergehalt von 80%, der mit Ethylglykolacetat eingestellt wird.

Die Harzherstellung wird mit den Harzvorprodukten B und C wiederholt. Dabei weist das mit Harzvorprodukt B hergestellte Harz eine Viskosität von 1900 mm²/s bei 25°C und 80% Festkörper auf, während das mit Harzvorprodukt C hergestellte Harz eine Viskosität von 1100 mm²/s bei 25°C bei gleichem Festkörper aufweist.

E) Anwendungstechnische Prüfung

Je 100 g des nach D hergestellten Harzes werden mit 0,5 g Härtungskatalysator gemäß DE-OS 32 14 984, Beispiel 1, vermischt und mit 80 g TiO₂ pigmentiert. Die Lacke werden auf Aluminiumprüfbleche (Bonder 1401 AL) aufgebracht und nach einer Abluftzeit von 10 Minuten bei 270°C 10 Minuten lang gehärtet. Die Schichtdicke beträgt 30 bis 35 µm.

Die Prüfung ergibt folgende Werte:

	A	B	C
Härte bei 20°C (nach Wolff. Wilborn)	3H	3H	3H
Härte bei 150°C	3H	H	3H
Gilbung (b-Werte nach Hunter Lab)			
Nullprobe	— 1,2	— 1,2	— 1,2
nach 3 Stunden/300°C	— 0,8	— 0,7	— 0,8
Detergentienfestigkeit (3 Stunden Einhängen der Prüfbleche in 3,0%ige Waschmittellösung)	kein Angriff	leichter Angriff	kein Angriff
Glanzhaltung (%/60°C)			
Nullprobe	95	95	95
24 Stunden/250°C	90	45	90

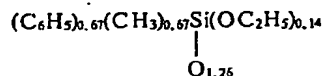
Thermoplastizität, Detergentienfestigkeit und Glanzhaltung sind mit den Harzvorprodukten A und C deutlich besser als mit Harzvorprodukt B. Besonders schlecht schneidet Harzvorprodukt B in der Haftung nach thermischer Belastung ab.

Haftung nach Gitterschnitt gemäß DIN 53 151:

Nullprobe	GT0	GT0	GT0
24 Stunden/250°C	GT0	GT5	GT0

Beispiel 2

Herstellung eines Harzvorproduktes der Formel



A) Erfindungsgemäße Herstellung

Zu 211,5 g (1 Mol) Phenyltrichlorsilan werden 160 g (≈ 3,3 Mol) Ethanol gegeben. Eine Mischung aus 34,9 g Polydimethylsiloxan der Formel H—[O—Si(CH₃)₂—]₆₅OH und 1,62 g (0,01 Mol) Hexamethyldisiloxan werden zugesetzt und bei 35°C 15 Minuten gerührt. Anschließend wird auf 70°C aufgeheizt, 10 Minuten weitergerührt und anschließend tropfenweise 25,0 g (1,39 Mol) Wasser zugegeben. Die Reaktionslösung wird dann bei 120 bis 130°C unter Normaldruck ausdestilliert. Während des Abkühlens wird Xylol zugegeben und ein Feststoffgehalt

von 80% eingestellt.

Das Phenylmethylethoxysiloxan hat folgende analytische Daten:

	Ethoxygehalt:	5,5% (Theorie: 5,4%)
5	Si-Ausbeute:	100% der Theorie

B) Nichterfindungsgemäße Herstellung

Zu 211,5 g (1 Mol) Phenyltrichlorsilan werden 160 g ($\approx 3,3$ Mol) Ethanol und 33,8 g (1,87 Mol) Wasser gegeben. Unter Kühlen wird ein Gemisch aus 60,2 g (0,47 Mol) Dimethyldichlorsilan und 2,17 g (0,02 Mol) Trimethylchlorsilan langsam zugetropft. Nach 2 Stunden wird die Reaktionslösung bei 16 mbar ausdestilliert.

Das Phenylmethylethoxysiloxan hat folgende analytische Daten:

	Ethoxygehalt:	5,4% (Theorie: 5,4%)
15	Si-Ausbeute:	96% der Theorie

Die Gelchromatogramme der Harzvorprodukte A und B sind in Fig. 2 dargestellt.

C) Nichterfindungsgemäße Umsetzung der Harzvorprodukte zu Siliconharz entsprechend DE-PS 28 28 990

1000,0 g Harzvorprodukt A (entsprechend 1 Mol $\text{Si}-\text{OC}_2\text{H}_5$) werden mit 6,8 g (0,11 Mol) Ethylenglykol und 34,8 g (0,26 Mol) Trimethylolpropan in einer Destillationsapparatur vorgelegt, mit 0,2 g Butyl titanat und 1000 g Xylol versetzt. Das Gemisch wird unter Rühren aufgeheizt. Bei 130°C beginnt die Abspaltung von Ethanol, das im Gemisch mit Xylol abdestilliert. Nach 20 Minuten ist ein Umsatz von 55% erreicht, was sich aus der Menge des abgespaltenen Alkohols (25 g) ergibt. Das Reaktionsprodukt wird abgekühlt und mit Xylol auf einen Feststoffgehalt von 50% eingestellt. Die Viskosität beträgt 280 mm^2/s bei 25°C.

Die Umsetzung wird mit dem nicht erfindungsgemäß hergestellten Harzvorprodukt (B) wiederholt. Nach 30 Minuten Reaktionszeit unter ständigem Abdestillieren von Ethanol und Xylol ist ein Umsatz von 35% und eine Viskosität von 45 mm^2/s bei 25°C erreicht. Es bilden sich bereits Gelteilchen, so daß die Reaktion abgebrochen werden muß.

D) Die beiden Siliconharze werden wie folgt geprüft:

a) Die Harze werden mit einer Rakel auf entfettetes Stahlblech aufgetragen. Nach Trocknung an der Luft wird die Härte der Oberflächen gemessen und anschließend werden die Bleche 48 Stunden den Bedingungen eines Salzprüfgerätes ausgesetzt. Die Schichtdicke beträgt 25 bis 30 μm .

b) Es werden rußpigmentierte Lacke hergestellt, die auf gesandstrahltes Stahlblech aufgespritzt werden. Schichtdicke 20 bis 25 μm . Die Bleche werden 1 Stunde lang bei 150°C, 300°C sowie 450°C thermisch belastet. Anschließend erfolgt 96 Stunden Salzprüftest nach DIN 50 021.

Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt, wobei ein Ergebnis im Salzprüftest von 0% keine Unterrostung und ein Ergebnis von 100% totale Verrostung bedeuten. Die Härte wird als Bleistifthärte nach Wolff-Wilborn gemessen.

	A	B
Härte nach Trocknung	HB	3B
48 Std. Salzprüftest nach Lufttrocknung	30%	100%
96 Std. Salzprüftest	25%	90%
nach $\frac{1}{2}$ Std. bei 120°C		
nach $\frac{1}{2}$ Std. bei 300°C	10%	85%
nach $\frac{1}{2}$ Std. bei 400°C	30%	100%

Die Ergebnisse zeigen, daß das mit Harzvorprodukt A (erfindungsgemäß) hergestellte Siliconharz eine höhere Härte und einen besseren Korrosionsschutz nach Lufttrocknung aufweist und auch nach thermischer Belastung einen erheblich verbesserten Korrosionsschutz bietet, verglichen mit dem Siliconharz, das mit Harzvorprodukt B (nicht erfindungsgemäß) hergestellt wurde.

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen

